

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-3364

(43) 公開日 平成7年(1995)1月6日

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

C 2 2 C 14/00

Z

C 2 3 G 1/10

9352-4K

// C 2 2 F 1/18

H

C 2 3 F 15/00

8414-4K

審査請求 未請求 請求項の数 3 F D (全 8 頁)

(21) 出願番号

特願平5-167391

(22) 出願日

平成5年(1993)6月15日

(71) 出願人 592258063

日鉱金属株式会社

東京都港区虎ノ門2丁目10番1号

(72) 発明者 滝 千博

神奈川県高座郡寒川町倉見三番地日鉱金属  
株式会社倉見工場内

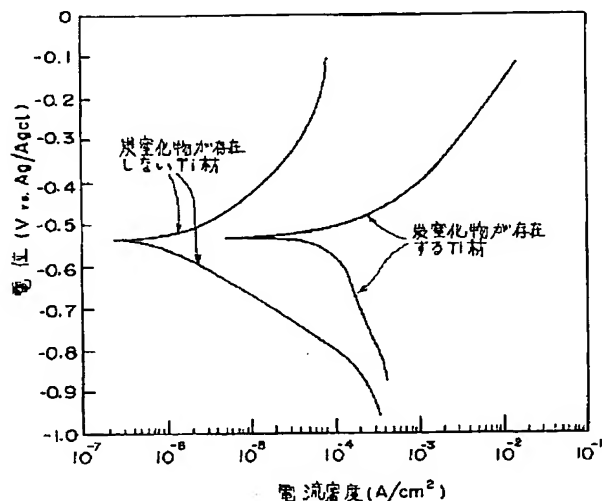
(74) 代理人 弁理士 倉内 基弘 (外1名)

(54) 【発明の名称】 硫化水素水溶液中での耐水素吸収性に優れたチタン管

(57) 【要約】

【目的】 硫化水素水溶液中において優れた耐水素吸収性を示すチタン管を開発すること。

【構成】 表面に炭化チタン、窒化チタン及び(或いは)炭窒化チタン膜が存在せずそして内部応力を  $8 \text{ kg f/mm}^2$  未満或いは(及び)結晶粒径を  $15 \mu\text{m}$  以上で且つ  $100 \mu\text{m}$  以下としたことを特徴とする硫化水素水溶液中で耐水素吸収性を具備するチタン管。図1に示すように、チタン表面に炭化チタン、窒化チタン及び炭窒化チタンが存在すると、その表面部分が活性点となり、 $2 \text{ H}_2 \text{ S} + 2 \text{ e} \rightarrow \text{H}_2 + 2 \text{ HS}^-$  の反応が活発に起こるようになる。内部応力及び結晶粒径も硫化水素水溶液中にける耐水素吸収性への重要な要因である。本チタン管は、石油精製プラントの脱硫関連設備用の熱交換器、配管等として有用である。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 表面に炭化チタン、窒化チタン及び（或いは）炭窒化チタン膜が存在せずそして内部応力を8 kgf/mm<sup>2</sup>未満としたことを特徴とする硫化水素水溶液中で耐水素吸収性を具備するチタン管。

【請求項2】 表面に炭化チタン、窒化チタン及び（或いは）炭窒化チタン膜が存在せずそして結晶粒径を15 μm以上で且つ100 μm以下としたことを特徴とする硫化水素水溶液中で耐水素吸収性を具備するチタン管。

【請求項3】 表面に炭化チタン、窒化チタン及び（或いは）炭窒化チタン膜が存在せず、内部応力を8 kgf/mm<sup>2</sup>未満とし、そして結晶粒径を15 μm以上で且つ100 μm以下としたことを特徴とする硫化水素水溶液中で耐水素吸収性を具備するチタン管。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、硫化水素水溶液中における耐水素吸収性に優れたチタン管に関するものである。本発明チタン管は、石油精製プラントの脱硫関連設備用の熱交換器管材、配管等として有用である。

## 【0002】

【従来の技術】チタンは、その優れた耐食性が故に工業用材料として化学プラント、発電プラントおよび海水淡化プラント等に幅広く使用されている。さらに、比強度も高いことから航空機等の材料としても使用されている。

【0003】一方、チタンの欠点としては、水素吸収による脆化を挙げることができる。チタンは、その表面に水素分子若しくは原子が存在すると容易に水素を吸収し、そのため脆いチタン水素化物が内部に形成される。そして、この水素化物の量が多くなるにしたがい、チタンは脆化し、最終的には非常に僅かな力で破断してしまう。チタンが水素を吸収する環境は、例えば発電プラントのタービンブレードのような高温水蒸気中や化学プラント等の高温の水素ガス中である。

【0004】この他、酸等の水溶液中でもチタンの水素吸収が起こる。これは、陰極防食、ガルバニックコロージョンやチタン自体の腐食の際、カソード反応としてチタン表面で $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$ の反応が起こり、発生した水素の一部がチタンに吸収されるためである。このような水溶液中でのチタンの水素吸収に関する文献は非常に多くあり、またこれを防ぐ方法として、例えば特開昭63-210286や特開平3-243759に示されているように、チタン表面に厚い酸化チタン皮膜や窒化チタン層を形成する方法が知られている。

【0005】一方、同じ水溶液中でも硫化水素水溶液中でのチタンの水素吸収挙動はほとんど知られていない。本発明者の知る限りでは、「防食技術」29（1980）113～121頁、「CORROSION」vol. 1, 35, No. 8（1979）378～382頁及び

「神戸製鋼技法」vol. 35, No. 4, 63～66頁の文献が存在するのみであり、しかもこれらは硫化水素水溶液中でチタンと異種金属が接触した場合での水素吸収を主に扱うだけであり、また、水素吸収防止策については全く述べられていない。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】ところで、石油精製プラントでは、原油中の硫黄を取り除く必要があることから、原油をナフサ、灯・軽油、重油等に分留した留分に水素を添加し硫化水素の形で分離する。分離された硫化水素は水素ガスや水素化処理された留分等の流体とともに配管や熱交換器の管内部を流れる。硫化水素を含む溶液は、一般に腐食性が強く銅合金やステンレス鋼等の通常の金属材料では耐久性がない。チタンは硫化水素に対して完全耐食性を示すが、水素吸収の問題がある。

【0007】従って、この硫化水素環境に対しては現在のところ、一般の耐食性の点では全く問題ないが、水素吸収を起こすチタン材をそれを承知で脆化に注意を払いつつ使用するか或いは安価な炭素鋼を用い、短期間で頻繁に交換する方法しかない。しかしながら、炭素鋼管等を頻繁に交換することは面倒であり、作業の休止の点からも問題が多い。硫化水素水溶液を取り扱うプラントの代表例は石油精製プラントであり、この中で特にシェル&チューブタイプの熱交換器がチタンに置き替わろうとしている。この熱交換器には、チタンの溶接管が使用される。耐食性に優れた一般チタン管を使用することへの要望が存在する。しかし、石油精製等のプラントで使用されるチタン管は、冷間圧延・焼鈍工程を繰り返して製造された冷間圧延チタン材を溶接した溶接管が主である。硫化水素溶液中に通常のこうしたチタン管を異種金属と接触させず単独で浸漬させても水素吸収が激しく起こることが見出された。

【0008】本発明の課題は、硫化水素水溶液中において優れた耐水素吸収性を示すチタン管を開発することである。

## 【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、硫化水素水溶液中でのチタン溶接管の水素吸収を減少させ、その寿命をいかに延ばすかについて鋭意研究した結果、チタンの表面状態及び内部応力状態及び組織と水素吸収速度との間に重大な関係があることをここに初めて見出し、本発明を完成するに至った。

【0010】前述したように、硫化水素水溶液を取り扱うプラントの代表例は石油精製プラントであり、この中で特にシェル&チューブタイプの熱交換器がチタンに置き替わろうとしている。この熱交換器には、チタンの溶接管が使用される。溶接管の原料となるチタン素条は通常冷間圧延・焼鈍工程を繰り返して製造されるため、例えば「材料とプロセス」No. 5, vol. 2（1989）、1320頁や特開平1-159364号に記載さ

10

20

30

40

50

れているように、チタン表面に炭化チタン、窒化チタン若しくは炭窒化チタンが不可避免的に形成される。これらのチタン化合物はチタンの耐食性を向上させることや、特開昭 63-210286 号や特開平 3-243759 号に示されているように耐水素吸収にも効果があると考えられていたため、一般には除去することなくそのまま使用されてきた。ところが、実際には従来の定見とは全く異なり、硫化水素水溶液では、これらのチタン化合物はチタンの水素吸収を逆に著しく促進させていることが判明した。熱交換器に使用されるチタンのほとんどが溶接チタン管であるが、これは内部に応力を有しており、これを一定レベル以下にすることにより水素吸収がさらに起きにくくなることも判明した。結晶粒径も重要な要因を占めることがわかった。

【0011】この予想外の知見に基づいて、本発明は、

(1) 表面に炭化チタン、窒化チタン及び(或いは)炭窒化チタン膜が存在せずして内部応力を  $8 \text{ kg f/mm}^2$  未満としたことを特徴とする硫化水素水溶液中で耐水素吸収性を具備するチタン管、(2) 表面に炭化チタン、窒化チタン及び(或いは)炭窒化チタン膜が存在せずして結晶粒径を  $15 \mu\text{m}$  以上で且つ  $100 \mu\text{m}$  以下としたことを特徴とする硫化水素水溶液中で耐水素吸収性を具備するチタン管、並びに(3) 表面に炭化チタン、窒化チタン及び(或いは)炭窒化チタン膜が存在せず、内部応力を  $8 \text{ kg f/mm}^2$  未満とし、そして結晶粒径を  $15 \mu\text{m}$  以上で且つ  $100 \mu\text{m}$  以下としたことを特徴とする硫化水素水溶液中で耐水素吸収性を具備するチタン管を提供するものである。

【0012】

【作用】硫化水素水溶液中でのチタンの水素吸収メカニズムの詳細は不明であるが、本発明者らが実施した電気化学的調査では、図 1 に示す硫化水素水溶液中のチタンの分極曲線(条件:  $\text{H}_2\text{S} = 6.16 \text{ wt}\%$ 、温度  $= 90^\circ\text{C}$ ) からわかるように、チタン冷間圧延材を酸洗することにより表面の炭化チタン、窒化チタン及び炭窒化チタンを除去したチタン材(酸洗材)は、それらが存在するチタン材(無処理材)に比べカソード分極時の電流量が小さい。この場合のカソード反応は、 $2\text{H}_2\text{S} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{HS}^-$  と考えられ、カソード分極時の電流量が小さいことは、チタン上での水素ガスの発生が起きにくいことを意味すると考えられ、結果としてチタンへの水素吸収は起きにくくなる。つまり、図 1 は、チタン表面に炭化チタン、窒化チタン及び炭窒化チタンが存在すると、その表面部分が活性点となり、 $2\text{H}_2\text{S} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{HS}^-$  の反応が活発に起こるようになることを示している。なお、湿潤な硫化水素ガスの環境下においても同様な現象が発生する。

【0013】こうした背景の下で、更に重要な事項として、熱交換器に使用されるチタン管のほとんどが溶接チタン管であるが、これは内部に応力を要しており、この

内部応力を  $8 \text{ kg f/mm}^2$  未満、好ましくは  $5 \text{ kg f/mm}^2$  以下にすることにより水素吸収がさらに耐水素吸収性が向上し工業的の有用なチタン管が得られる。内部応力が大きいと、チタンの結晶格子が歪み、水素吸収が起きやすくなる。また、結晶粒径も重要な要因を占めており、結晶粒径を  $20 \mu\text{m}$  以上に増してゆくとやはり耐水素吸収性が向上する。結晶粒界が多いと窒素の吸収が多くなるものと思われる。両者の併用が効果的である。

【0014】一般冷間圧延チタン材製のチタン管表面にある窒化チタン、炭化チタン及び炭窒化チタン膜を除去する方法としては、通常は、酸洗、表面研磨等が用いられるが、その他の方法として、 $750^\circ\text{C}$  以上で長時間熱処理することによっても、表面にある窒化チタン、炭化チタン及び炭窒化チタンをチタン内部への拡散により無くすることができる。また、冷間圧延や焼鈍条件の適切な組み合わせによっても、チタン表面に窒化チタン、炭化チタン及び炭窒化チタンを形成させないようにすることもできる。

【0015】本発明は、上記のような一般冷間圧延チタン素材から成る溶接管のみならず、炭化チタン、窒化チタン若しくは炭窒化チタンを表面に有する純チタン管及びチタン合金管全般を対象とする。要は、その表面に存在する炭化チタン、窒化チタン若しくは炭窒化チタンが存在しないように、最低限でもそれら膜により被覆された面積が全表面積に対し  $1.0\%$  以下となるよう酸洗等の手段によりそれらを除去すれば良い。

【0016】チタン管の内部応力は、溶接後、チタン管を真空焼鈍により減少させることができる。内部応力を  $8 \text{ kg f/mm}^2$  未満、好ましくは  $5 \text{ kg f/mm}^2$  以下にすることが必要である。

【0017】結晶粒径は、チタン素材の製造時の熱処理条件を調整することにより所望の粒径とすることができる。耐水素吸収の効果が現れる  $20 \mu\text{m}$  を下限とし、耐水素吸収の効果が飽和し、さらに粒径が大きすぎることによる加工性、機械的特性の弊害をなくするため、結晶粒径の上限を  $100 \mu\text{m}$  とした。

【0018】チタン表面に何らかの要因によって傷が存在すると、そこから水素が吸収されやすい。硫化水素水溶液中に浸漬した、傷が存在するチタン材の断面ミクロ組織を調査すると、水素化合物が傷を中心に放射線状に伸びているのが観察された。このような傷は、特に造管工程や熱交換器組立工程で生じ易い。またどのような傷も必ず水素吸収を起こす原因となるわけではない。本発明者の研究によれば、鋭利な刃物または突起物で生じた傷や切り屑等の硬質物の擦過により生じた傷は水素吸収の原因となる。一般には、傷の深さが  $10 \mu\text{m}$  以上の場合には、そこから激しい水素吸収が生じる事もまたわかっている。また、それより浅くても、きわめて鋭利な物で傷が生じた場合は、水素吸収が発生する場合がある。傷

が生じた表面近傍は結晶状態が乱れ、転位や空孔等の格子欠陥等が多く存在し、そこが活性点となり、 $H_2S \rightarrow H+HS^-$  や  $H_2S \rightarrow 2H+S^-$  の反応がその部分で起きやすくなることや、傷発生後に新たに生じた酸化皮膜が不完全で水素原子が透過しやすくなっているためであろうと考えられる。

【0019】傷の深さが  $10\mu m$  を超えると水素化物がはっきりと観察されるようになり、傷の深さが増すに従い、より多くの水素化物が観察されるようになる。そのために、チタン上の  $10\mu m$  の深さを超える傷は排除することが好ましい。

【0020】また、表面傷が存在する場合、傷表面を酸洗や研磨により削除するか、 $300^\circ C$  以上の温度で熱処理して、或いは両者を併用して傷を不活性化しておくことが好ましい。即ち、傷の部分を熱処理することにより、乱れた結晶状態が健全な状態に戻りまた傷の鋭尖な状態を丸み付け、水素吸収を抑える事が可能となる。更には、酸洗や研磨による傷表面削除によりこれら不完全な部分を削除することによっても、傷の鋭尖部を鈍磨化することにより傷を不活性化しましたあらたなチタン表面を出現させることにより、結果として傷がないところと同様なまでに水素吸収を抑える事ができる。傷表面の削除と熱処理とを併せて行うことにより、耐水素吸収性能が更に一層向上する。

【0021】傷表面を削除する方法としては、弗酸等の酸を用いた酸洗が最も簡便で効果がある。また、酸洗以外にも研磨等の機械的な削除方法も使用することができる。傷表面を  $0.1\mu m$  以上削除することが好ましい。研磨の場合、注意しなければならないのは研磨仕上げの方法である。つまり研磨自体が新たな傷を創出するわけであり、研磨面が粗いまの仕上がりではそこから新たな水素吸収を起こす可能性がある。研磨後の仕上がりとしては最低限でも研磨紙番号  $400$  番上がり、好ましくはバフ研磨上がりとするのがよい。傷表面の削除は、隠れた傷をも不活性化するためにチタン材表面全体を削除

するのが良いが、バーナー等を用いて傷部周囲のみを局部的に削除することもできる。

【0022】チタンの表面が粗いと水素吸収が起こりやすい。従って、表面粗さ  $R_{max}$  が  $3.0\mu m$  以下であることが好ましい。

【0023】本チタン管は、石油精製プラントの脱硫関連設備用の熱交換器、配管等として有用である。湿潤な硫化水素ガスの環境下においても有用である。

【0024】

【実施例】本発明の有用性を以下の実施例及び比較例に基づいて説明する。

【0025】（実施例及び比較例）表 1 に示すような JIS 1 種相当の純チタン溶接管を用い、表 2 に示すように種々処理した供試材を硫化水素水溶液中で水素吸収試験を実施した。用いた硫化水素水溶液の組成を表 3 に示す。これは、実際稼働中の石油精製プラントから採取した溶液である。この溶液を密閉式の容器に供試材と共に収納し、 $110^\circ C$  に加熱し、 $2400$  時間浸漬した。なお、炭窒化チタンがその表面に存在しないチタン管は、チタン管を酸洗処理することにより作製した。

【0026】

【表 1】

表 1 試験に用いたチタンの分析値

(wt%)

| O     | H      | Fe    | N     |
|-------|--------|-------|-------|
| 0.101 | 0.0014 | 0.002 | 0.003 |

【0027】

【表 2】

表2 供試材

| NO. | 炭窒化チタンの有無 | 内部応力 (kgf/mm <sup>2</sup> ) |      |      | 結晶粒径 (μm) | 備考 |
|-----|-----------|-----------------------------|------|------|-----------|----|
|     |           | 角 度                         | 長手方向 | 円周方向 |           |    |
| 1   | 有り        | 0°                          | 8.2  | 8.2  | 30        |    |
|     |           | 90°                         | 8.5  | 9.9  |           |    |
|     |           | 180°                        | 8.8  | 11.2 |           |    |
| 2   | 無し        | 0°                          | 8.1  | 8.1  | 30        |    |
|     |           | 90°                         | 8.2  | 9.9  |           |    |
|     |           | 180°                        | 8.7  | 11.0 |           |    |
| 3   | 無し        | 0°                          | 6.3  | 6.0  | 30        | *  |
|     |           | 90°                         | 6.9  | 7.2  |           |    |
|     |           | 180°                        | 6.3  | 7.8  |           |    |
| 4   | 無し        | 0°                          | 3.3  | 3.9  | 35        | *  |
|     |           | 90°                         | 4.7  | 4.5  |           |    |
|     |           | 180°                        | 4.3  | 5.1  |           |    |
| 5   | 無し        | 0°                          | 0.8  | 0.9  | 40        | *  |
|     |           | 90°                         | 1.3  | 1.2  |           |    |
|     |           | 180°                        | 2.0  | 2.0  |           |    |
| 6   | 無し        | 0°                          | 8.6  | 7.7  | 10        |    |
|     |           | 90°                         | 8.1  | 7.7  |           |    |
|     |           | 180°                        | 8.2  | 8.0  |           |    |
| 7   | 無し        | 0°                          | 8.0  | 8.7  | 20        | *  |
|     |           | 90°                         | 8.9  | 7.5  |           |    |
|     |           | 180°                        | 8.2  | 7.2  |           |    |
| 8   | 無し        | 0°                          | 8.1  | 7.7  | 60        | *  |
|     |           | 90°                         | 8.0  | 7.7  |           |    |
|     |           | 180°                        | 7.6  | 8.0  |           |    |
| 9   | 無し        | 0°                          | 8.6  | 7.7  | 110       |    |
|     |           | 90°                         | 8.1  | 7.7  |           |    |
|     |           | 180°                        | 8.2  | 8.0  |           |    |

\* 本発明請求範囲材料

30

【0028】

【表3】

表3 硫化水素水溶液の分析結果

(wt%)

| H <sub>2</sub> S | NH <sub>3</sub> | HCN (ppm) | pH  |
|------------------|-----------------|-----------|-----|
| 4.3              | 8.1             | 21.7      | 8.5 |

【0029】内部応力を減少させたチタン管は、種々の温度条件にて真空焼鈍することにより作製した。チタン管の内部応力は、図2に示すように溶接部近傍（0°）、その反対側（180°）およびその中間（90°）の各箇所に予め歪ゲージを貼りそしてその近傍に切

り込みをいれ、その際の歪変化より円周方向（Y方向）および長手方向（X方向）の内部応力を計算で求めた。具体的には、以下の計算式を用いて内部応力を求めた。

【0030】

【数1】

$$\sigma_x = \frac{E}{1 - \nu^2} [ (\epsilon_{x2} - \epsilon_{x1}) + \nu (\epsilon_{y2} - \epsilon_{y1}) ]$$

【0031】

【数2】

$$\sigma_y = \frac{E}{1 - \nu^2} [ (\epsilon_{y2} - \epsilon_{y1}) + \nu (\epsilon_{x2} - \epsilon_{x1}) ]$$

【0032】これら式において、記号は次の通り定義される：

$\epsilon_{x2}$ ：長手方向の測定ひずみ

$\epsilon_{x1}$ ：長手方向初期ひずみ（切込み前）

$\epsilon_{y2}$ ：長手方向の測定ひずみ

$\epsilon_{y1}$ ：長手方向初期ひずみ（切込み前）

$\nu$ ：ポアソン比

$E$ ：縦弾性係数

$\sigma_x$ ：長手方向の内部応力

$\sigma_y$ ：円周方向の内部応力

【0033】各種供試材の浸漬後の水素分析結果を表4に示す。

【0034】

【表4】

表4 水素吸収量

| No. | 水素濃度 (ppm) |     |       |
|-----|------------|-----|-------|
|     | 試験前        | 試験後 | 水素吸収量 |
| 1   | 14         | 777 | 763   |
| 2   | 12         | 51  | 39    |
| 3   | 12         | 37  | 25    |
| 4   | 12         | 21  | 9     |
| 5   | 13         | 22  | 9     |
| 6   | 15         | 59  | 44    |
| 7   | 14         | 43  | 29    |
| 8   | 8          | 28  | 20    |
| 9   | 5          | 29  | 24    |

【0035】炭窒化チタンが表面に存在し、しかも残留応力が8kgf/mm<sup>2</sup>を超えている供試材（No. 1）は763ppmと非常に多くの水素吸収を起こしている。これに対し、炭窒化チタンを取り除いた供試材（No. 2）は水素吸収量が格段に低下しているが、その上にチタン管の残留応力を8kgf/mm<sup>2</sup>より低くすることによって、さらに耐水素吸収の効果があがることがわかる。好ましくは、チタン管の残留応力を5kgf/mm<sup>2</sup>以下にすることによりほとんど水素吸収が起きなくなる。次に、残留応力は8kgf/mm<sup>2</sup>を超えていても、結晶粒径を増してゆく（No. 6～9）とやはり耐水素吸収性が向上しているのがわかり、これから耐水素吸収の効果が現れる20μmを下限とし、耐水素吸収の効果が飽和し、さらに、粒径が大きすぎることによる加工性、機械的特性の弊害をなくすため、結晶粒径の上限を100μmとした。最後に、残留応力が低く、結晶粒径も40μmとなっている供試材（No. 4、5）も水素吸収がほとんど起こっておらず優れた特性を示すことがわかる。

【0036】

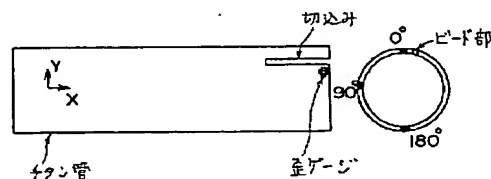
【発明の効果】本発明によれば、硫化水素水溶液中での水素吸収量が格段に低いチタン材が得られる。石油精製プラントにおいて、耐食性の良いチタン管の使用の実用性を更に高めることに成功した。

【図面の簡単な説明】

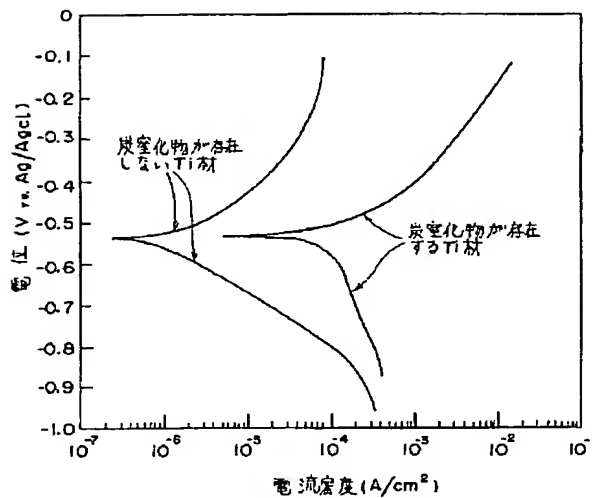
【図1】酸洗により炭化チタン、窒化チタン及び炭窒化チタンを除去したチタン材（酸洗材）とそれらが存在するチタン材（無処理材）との硫化水素水溶液中での分極曲線を示すグラフである。

【図2】内部応力の測定方法を示す説明図である。

【図2】



【図 1】



## 【手続補正書】

【提出日】平成 5 年 8 月 27 日

## 【手続補正 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0004

【補正方法】変更

## 【補正内容】

【0004】その他、酸等の水溶液中でもチタンの水素吸収が起こる。これは、陰極防食、ガルバニックコロージョンやチタン自体の腐食の際、カソード反応としてチタン表面で  $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$  の反応が起こり、発生した水素の一部がチタンに吸収されるためである。このような水溶液中でのチタンの水素吸収に関する文献は非常に多くあり、またこれを防ぐ方法として、例えば特開昭 63-210286 や特開平 3-243759 に示されているように、チタン表面に厚い酸化チタン皮膜や窒化チタン層を形成する方法が知られている。

## 【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0006

【補正方法】変更

## 【補正内容】

【0006】

【発明が解決しようとする課題】ところで、石油精製プラントでは、原油中の硫黄を取り除く必要があることから、原油をナフサ、灯・軽油、重油等に分留した留分に水素を添加し硫化水素の形で分離する。分離された硫化水素は水素ガスや水素化处理された留分等の流体とともに配管や熱交換器の内部を流れる。硫化水素を含む溶液

は、一般に腐食性が強く銅合金やステンレス鋼等の通常の金属材料では耐久性がない。チタンは硫化水素に対して完全耐食性を示すが、水素吸収の問題がある。

## 【手続補正 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0013

【補正方法】変更

## 【補正内容】

【0013】こうした背景の下で、更に重要な事項として、熱交換器に使用されるチタン管のほとんどが溶接チタン管であるが、これは内部に応力を要しており、この内部応力を  $8\text{ kg f/mm}^2$  未満、好ましくは  $5\text{ kg f/mm}^2$  以下にすることによりさらに耐水素吸収性が向上し工業上有用なチタン管が得られる。内部応力が大きいと、チタンの結晶格子が歪み、水素吸収が起きやすくなる。また、結晶粒径も重要な要因を占めており、結晶粒径を  $15\text{ }\mu\text{m}$  以上に増してゆくとやはり耐水素吸収性が向上する。両者の併用が効果的である。

## 【手続補正 4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0014

【補正方法】変更

## 【補正内容】

【0014】一般的な冷間圧延チタン材製のチタン管表面にある窒化チタン、炭化チタン及び炭窒化チタン膜を除去する方法としては、酸洗、表面研磨等が用いられるが、その他の方法として、 $750^\circ\text{C}$  以上で長時間熱処理することによっても、表面にある窒化チタン、炭化チタ

ン及び炭窒化チタンをチタン内部へ拡散させることにより無くすることができる。また、冷間圧延や焼鈍条件の適切な組み合わせによっても、チタン表面に窒化チタン、炭化チタン及び炭窒化チタンを形成させないようにすることもできる。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0015

【補正方法】変更

【補正内容】

【0015】本発明は、上記のような一般冷間圧延チタン素材から成る溶接管のみならず、炭化チタン、窒化チタン若しくは炭窒化チタンを表面に有する純チタン管及びチタン合金管全般を対象とする。要は、その表面に存在する炭化チタン、窒化チタン若しくは炭窒化チタンが存在しないように、最低限でもそれら膜により被覆された面積が全表面積に対し1.0%以下となるよう上記した手段によりそれらを除去すれば良い。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0016

【補正方法】変更

【補正内容】

【0016】チタン管の内部応力は、造管後、熱処理することにより減少させることができる。内部応力を8kgf/mm<sup>2</sup>未満、好ましくは5kgf/mm<sup>2</sup>以下にすることが必要である。

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0017

【補正方法】変更

【補正内容】

【0017】結晶粒径は、チタン素材の製造時の熱処理条件を調整することにより所望の粒径とすることができる。耐水素吸収の効果が現れる15μmを下限とし、耐水素吸収の効果が飽和し、さらに粒径が大きすぎることによる加工性、機械的特性の弊害をなくすため、結晶粒径の上限を100μmとした。

【手続補正8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0018

【補正方法】変更

【補正内容】

【0018】チタン表面に何らかの要因によって傷が存在すると、そこから水素が吸収されやすい。硫化水素水溶液中に浸漬した、傷が存在するチタン材の断面ミクロ組織を調査すると、水素化物が傷を中心に放射線状に伸びているのが観察された。このような傷は、特に造管工程や熱交換器組立工程で生じ易い。またどのような傷も必ず水素吸収を起こす原因となるわけではない。本発明者の研究によれば、鋭利な刃物または突起物で生じた傷や切り屑等の硬質物の擦過により生じた傷は水素吸収の原因となる。一般には、傷の深さが10μm以上の場合には、そこから激しい水素吸収が生じる事もまたわかっている。また、それより浅くても、きわめて鋭利な物で傷が生じた場合は、水素吸収が発生する場合がある。傷が生じた表面近傍は結晶状態が乱れ、転位や空孔等の格子欠陥等が多く存在し、そこが活性点となり、 $H_2S \rightarrow H^+ + HS^-$  や  $H_2S \rightarrow 2H^+ + S^{2-}$  の反応がその部分で起きやすくなることや、傷発生後に新たに生じた酸化皮膜が不完全で水素原子が透過しやすくなっているためであろうと考えられる。

【手続補正9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0021

【補正方法】変更

【補正内容】

【0021】傷表面を削除する方法としては、弗酸等の酸を用いた酸洗が最も簡便で効果がある。また、酸洗以外にも研磨等の機械的な削除方法も使用することができる。傷表面を0.1μm以上削除することが好ましい。研磨の場合、注意しなければならないのは研磨仕上げの方法である。つまり研磨自体が新たな傷を創出するわけであり、研磨面が粗いままの仕上がりではそこから新たな水素吸収を起こす可能性がある。研磨後の仕上がりとしては最低限でも研磨紙番号400番仕上がり、好ましくはバフ研磨仕上がりとするのがよい。傷表面の削除は、隠れた傷をも不活性化するためにチタン材表面全体を削除するのが良い。